

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09C 1/00, C01F 17/00, C09C 3/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46336
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01572		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. März 1999 (11.03.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 10 317.4 11. März 1998 (11.03.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFAFF, Gerhard [DE/DE]; Trautenauer Strasse 41, D-64839 Münster (DE). KUNTZ, Matthias [DE/DE]; Im Berggarten 16, D-64342 Ober-Beerbach (DE). VOGT, Reiner [DE/DE]; Schulzweg 19, D-64289 Kranichstein (DE). RIDDLE, Rodney [GB/GB]; 164 Victoria Road, Poole, Dorset BH 12 AG (GB). SCHOEN, Sabine [DE/DE]; Gundolfstrasse 25, D-64287 Darmstadt (DE). WEBER, Wolf-Dietrich [DE/DE]; Lindenweg 32, D-64354 Reinheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).			

(54) Title: SULPHIDE AND OXYSULPHIDE PIGMENTS

(54) Bezeichnung: SULFID- UND OXISULFIDPIGMENTE

(57) Abstract

The invention concerns rare earth metal sulphide or oxysulphide pigments, and yttrium sulphide or oxysulphide pigments, based on flaky substrates.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Seltene Erdmetallsulfid- bzw. -oxysulfidpigmente und Yttriumsulfid- bzw. -oxysulfidpigmente auf der Basis plättchenförmiger Substrate.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Sulfid- und Oxysulfidpigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft Sulfid- und Oxysulfidpigmente auf der Basis plättchenförmiger Substrate, die mit einem Sulfid bzw. Oxysulfid eines Seltenen Erdmetalls und/oder des Yttriums beschichtet sind, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere in Autolacken, Lacken, Farben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

5 Seltene Erdmetallsulfid- und Yttriumsulfidpigmente ohne Träger sowie
10 deren Verwendung in Kunststoffen, Anstrichstoffen und in der Kosmetik
sind aus der EP 0 203 838 B1 bekannt. In der EP 0 545 746 B1 werden
Pigmente beschrieben, die eine Zusammensetzung auf Basis eines
Sesquisulfids eines Seltenen Erdmetalls bzw. des Yttriums aufweisen und
gleichzeitig einen Dotierstoff enthalten.

15 15 In der EP 0 620 254 B1 dient ein Pigment auf Basis eines Seltenen Erd-
metallsulfids bzw. des Yttriumsulfids als Träger, der mit einem transparen-
ten Oxid, vorzugsweise einem Metalloxid, beschichtet wird.

20 20 Diese bekannten Seltenen Erdmetallsulfid- bzw. Yttriumsulfidpigmente
sind zwar als Absorptionspigmente für viele Zwecke gut einsetzbar, sind
aber wegen der fehlenden Interferenzfähigkeit und mangelndem Glanz
nicht als Perlglanzpigmente anzusehen.

25 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher Seltene Erdmetallsulfid-
bzw. -oxysulfid- und Yttriumsulfid- bzw. -oxysulfidpigmente mit gutem
Deckvermögen und kräftigen Farbtönen bereitzustellen, welche ein brei-
teres Farbspektrum abdecken und gleichzeitig die Eigenschaften in bezug
auf Interferenz und Glanz von Perlglanzpigmenten aufweisen.

30 30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man durch Beschichtung
von plättchenförmigen Substraten mit Sulfiden bzw. Oxysulfiden der Selte-
nen Erdmetalle (Lanthanide) sowie des Yttriums Pigmente mit interes-
santen koloristischen und funktionellen Eigenschaften erhält.

35

Auf den plättchenförmigen Substraten können gleichmäßige Sulfid- bzw. Oxysulfidschichten von Seltenen Erdmetallen sowie von Yttrium aufgebracht werden, die einen hohen Glanz aufweisen und dem Pigment eine attraktive Pulverfarbe verleihen, und die gegebenenfalls die Interferenzfarben dünner Plättchen erzeugen können.

5

Gegenstand der Erfindung sind somit Sulfid- und Oxysulfidpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate mit einem Sulfid bzw. Oxysulfid eines Seltenen Erdmetalls 10 und/oder des Yttriums beschichtet sind.

10

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente sowie die Verwendung dieser Pigmente in Formulierungen wie Farben, Lacke, Druckfarben, Kunststoffen und Kosmetika.

15

Die Substrate werden mit einem Sulfid der Seltenen Erdmetalle oder des Yttriums mit der Formel M_2S_3 , worin M mindestens ein aus der Gruppe gewähltes Element darstellt, die aus den Lanthaniden der Ordnungszahlen 20 zwischen einschließlich 57 und 71 und Yttrium gebildet wird, beschichtet. Vorzugsweise bedeutet M_2S_3 ein Sesquisulfid des kubischen $\gamma\text{-Ce}_2S_3$ oder $\gamma\text{-La}_2S_3$. Es kommen aber auch Sulfidmischungen, wie $\gamma\text{-Ce}_2S_3$ und $\gamma\text{-La}_2S_3$, oder gemischte Sulfide, wie $LaYS_3$, in Frage. Die Beschichtungen können darüber hinaus aus Oxysulfiden der Formel $M_2S_{3-x}O_x$ ($2,5 < x < 25$ 0,05) bestehen.

25

Als plättchenförmiges Basissubstrat kommen alle dem Fachmann bekannten plättchenförmigen Materialien in Frage, die unter den Beschichtungsbedingungen stabil sind. Insbesondere sind hier zu nennen natürlicher und 30 synthetischer Glimmer, Kaolin, Talkum, Vermiculit, TiO_{2-} , SiO_{2-} , Al_2O_3 -Flakes, Glasplättchen, Graphit, Metallplättchen, Bismutoxidchlorid, plättchenförmiges Eisenoxid, LCPs (Liquid Crystal Polymer Pigmente), holographische Pigmente und andere plättchenförmige Materialien.

30

35 Bevorzugt wird Glimmer, wie z.B. Muskovit oder Phlogopit, eingesetzt. Als plättchenförmiges Substrat können aber auch Materialien eingesetzt

werden, die bereits eine Metalloxidbeschichtung besitzen, insbesondere Glimmer- oder SiO_2 -Plättchen mit ein oder mehreren Beschichtungen aus z.B. TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO oder Gemischen dieser Metalloxide.

5

Als Substratmaterialien kommen aber auch dünne Metallplättchen in Frage, die teilweise - wie z.B. bei Al-Plättchen - mit einer Schicht einer niedrigbrechenden, stabilisierenden Verbindung, wie Siliciumdioxid, umhüllt sind. Als Metallplättchen können neben Al-Plättchen auch Plättchen 10 aus Ag, Ti, Cu/Zn und weiteren Metallen zur Anwendung kommen.

10

Die Größe dieser plättchenförmigen Substrate ist an sich nicht kritisch und es können daher Teilchen in der für die beabsichtigte Anwendung geeigneten Größe verwendet werden. In der Regel wird man das Substrat in 15 Teilchengrößen von etwa 1 bis 200 μm , insbesondere etwa 5 bis 100 μm , einsetzen. Die Dicke der Teilchen liegt in der Regel bei etwa 0,1 bis 5 μm , insbesondere etwa 0,5 μm .

15

Die als Substrate verwendeten Ausgangsmaterialien sind bekannt und 20 lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen. Glimmerteilchen der gewünschten Größenordnung lassen sich durch nasses oder trockenes Vermahlen von Glimmer und nachfolgendes Klassieren gewinnen. Metalloxidbeschichtete Materialien, insbesondere metalloxidbeschichtete Glimmerplättchen, sind sowohl käuflich erhältlich, z.B. von der Fa. Merck 25 KGaA, Darmstadt, als Iridin[®]-Perlglanzpigment oder sind nach bekannten Verfahren herstellbar. Solche Verfahren sind z.B. beschrieben in den Patenten bzw. Patentanmeldungen US 3,087,828, US 3,087,829, DE 19 59 998, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, 30 DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 107, WO 93/08237 und EP 0 763 573.

30

Die erfindungsgemäßen Pigmente werden hergestellt, indem man zu einer wässrigen Suspension eines plättchenförmigen Substrats eine Salzlösung 35 eines Seltenen Erdmetalls und/oder des Ytriums und gegebenenfalls Oxalsäure gibt, wobei der pH-Wert der Suspension gegebenenfalls durch

gleichzeitige Zugabe einer Base weitgehend konstant gehalten wird in einem Bereich, der eine Hydrolyse des zugegebenen Salzes bewirkt, und das auf diese Weise mit einem Oxid bzw. Oxidhydrat oder Oxalat beschichtete Pigment abtrennt, wäscht, trocknet, vorzugsweise 10 min. -

5 1,5 h bei 80 - 150 °C, und glüht, vorzugsweise bei 400 - 900 °C. Zuletzt wird das Produkt im H₂S-Gasstrom oder im CS₂- bzw. H₂S/CS₂-Gasstrom unter Inertgas bei Temperaturen von 550 bis 1200 °C, vorzugsweise bei 800 bis 1000 °C, 10 min. bis 2 h calciniert, wobei das Oxalat oder Oxid des Seltenen Erdmetalls und/oder Yttriums in das Sulfid bzw. Oxsulfid überführt wird.

10

Es besteht auch die Möglichkeit die Umsetzung mit H₂S bzw. CS₂ in einem Wirbelbettreaktor (CVD-Prozeß) durchzuführen.

15 Zur Durchführung der CVD-Variante empfiehlt sich wie allgemein für CVD-Verfahren die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors oder Röhrenofens. Die zu beschichtenden Substratteilchen werden im Reaktor z. B. unter Fluidisierung (Verwirbelung) mit einem inerten Wirbelgas wie N₂ oder Argon auf die gewünschte Reaktionstemperatur (in der Regel 400 bis 900 20 °C, bevorzugt 650 bis 850 °C) erhitzt. Der elementare Schwefel oder H₂S bzw. CS₂ wird dann mit Hilfe inerter Trägergasströme (vorteilhaft Teilströme des Wirbelgases) aus vorgeschalteten Verdampfergefäßen über getrennte Düsen eingeleitet, wobei die Schwefelkonzentration zweckmäßigerweise bei 0,5 bis 5 Vol.%, vorzugsweise \leq 2 Vol. %, 25 bezogen auf die Gesamtgasmenge im Reaktor, gehalten wird.

25

Neben schwefelhaltigen Verbindungen sind als bevorzugte Schwefel-lieferanten insbesondere Schwefelwasserstoff und elementarer Schwefel zu nennen.

30

Beim Einsatz von elementarem Schwefel geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise so vor, daß man fein gemahlenes Schwefelpulver, etwa 1 bis 4h inertisiert und anschließend unter Ausschluß von Sauerstoff auf die Reaktionstemperatur, i. a. bei 400-1200 °C, vorzugsweise bei 400-900 °C, insbesondere bei 600-850 °C, erhitzt.

35

Durch Abscheidung von Seltenen Erdmetalloxid- bzw. -oxidhydrat-Schichten oder Yttriumoxid- bzw. Yttriumoxidhydrat-Schichten in Gegenwart eines oder mehrerer Dotierstoffe, z.B. ausgewählt aus der Gruppe der Erdalkali- und/oder Alkalimetalle, auf den plättchenförmigen Substraten, können besonders glatte, stabile, definierte und farbstarke Seltene Erdmetallsulfidschichten bzw. Yttriumsulfidschichten erzeugt werden. Der Dotierstoff liegt in Form eines Einschlusses im kristallinen Gitter der Sulfidschicht M_2S_3 bzw. der Oxysulfidschicht $M_2S_{3-x}O_x$ vor. Das Dotierelement kann allein oder in Mischungen unter den Salzen der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle ausgewählt werden, vorzugsweise wird Natrium oder Kalium verwendet. Der Dotierstoff wird bei der Beschichtung der plättchenförmigen Substrate mit der Oxid- bzw. Oxidhydratschicht in fester Form oder in wässriger Lösung bezogen auf das Substrat in Mengen von 0,02 bis 2,0 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.%, zugesetzt. Der Anteil an Dotierstoff in der Sulfidschicht bzw. der Oxysulfidschicht beträgt 0,01 bis 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.%.

Besonders bevorzugt sind plättchenförmige Substrate, die eine Cersulfid-Schicht bzw. Oxysulfidschicht aufweisen und mit Natrium dotiert sind.

Die Sulfidschicht bzw. Oxysulfidschicht der Seltenen Erdmetalle bzw. des Yttriums kann je nach dem gewünschten Effekt Dicken bis zu etwa 400 nm, vorzugsweise 10 bis 300 nm, aufweisen. Dabei werden in der Regel Gehalte an Seltenen Erdmetallsulfiden bzw. an Yttriumsulfiden bzw. den entsprechenden Oxysulfiden erreicht, die bezogen auf das Substrat etwa 1 bis 400 Gew.%, insbesondere 5 bis 300 Gew.%, ausmachen. Je nach der Schichtdicke der Sulfid- bzw. Oxysulfidschicht werden dabei Interferenzfarben erzielt, die mit wachsender Schichtdicke von silber über gold, rot, violett und blau bis hin zu grün und schließlich Interferenzfarben höherer Ordnung gehen.

Bei Pigmenten, die neben einer Seltenen Erdmetallsulfid- bzw. Yttriumsulfidschicht bzw. einer entsprechenden Oxysulfidschicht weitere Schichten (vorzugsweise 3 bis 7 Schichten) aus hoch- und niedrigbrechenden Materialien (vorzugsweise Oxiden) und gegebenenfalls semitransparenten

Metallen enthalten (Multischichtpigmente), können sehr starke winkelabhängige Farbeffekte (Farb-Flop, Goniochromatizität) erhalten werden.

Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder
5 Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische
Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere
die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschich-
tungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den
DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder
10 DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

Die zusätzlich aufgebrachten Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.-%,
vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.

15 Die erfindungsgemäßen Pigmente stellen eine wesentliche Bereicherung
der Technik dar. Durch die in das orange bis rot gehende Pulverfarbe und
die beliebig erzeugbare Interferenzfarbe ergeben sich äußerst interessante
Effekte, die zu vielfältigen Anwendungen ausgenutzt werden können,
wobei insbesondere bei Substraten, die bereits selbst eine Interferenz-
20 farbe aufweisen, diese durch die Sulfidschicht bzw. Oxysulfidschicht
verstärkt und variiert werden kann. Anwendungsgebiete ergeben sich
sowohl in der Kosmetik, wo die erfindungsgemäßen Pigmente z.B. in
Nagellacken, in Make-up, Gelen, Pudern, Salben, Emulsionen, Fettstiften
und anderen Mitteln in Konzentrationen von in der Regel 0,1 bis 80 Gew.%
25 eingesetzt werden können, als auch in der Technik, z.B. zur Pigmentierung
von Farben, Lacken, Druckfarben oder Kunststoffen.

Kunststoffe enthaltend die erfindungsgemäßen Pigmente in Mengen von
30 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.%, sind hervorragend für
die Lasermarkierung, z.B. mit einem CO₂- oder Nd-YAG-Laser, geeignet.
Die erhaltenen Markierungen zeichnen sich durch ihren hohen Kontrast
und ihre Kantenschärfe aus.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen:

Beispiele

5

Beispiel 1

100 g Glimmer der Teilchengröße 10 - 60 µm werden in 2 l Wasser suspendiert. Bei einem pH-Wert von 5,5 und 60 °C wird eine Lösung von 10 26 g Ce(SO₄)₂·4H₂O in 420 ml verdünnter Schwefelsäure zudosiert, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 25 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Man lässt 0,5 h röhren, trennt das Produkt ab, wäscht mit Wasser, trocknet 0,5 h bei 80 °C, calciniert zunächst 0,5 h bei 15 500 °C im Argonstrom und zuletzt 1 h bei 950 °C im H₂S/Argon-Strom (10 l/h H₂S).

Das erhaltene Pigment zeichnet sich durch seine intensive orange Farbe und einen hohen Glanz aus.

20

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 100 g SiO₂-Flakes der Teilchengröße 5 bis 40 µm mit Cersulfid beschichtet. Das erhaltene Pigment zeichnet sich durch eine im Vergleich zum im Beispiel 1 beschriebenen Pigment noch 25 intensivere orange Farbe und verstärkten Glanz aus.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden 100 g Iridin® 103 Rutil Sterling Silver (mit TiO₂ 30 beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10 bis 50 µm der Fa. Merck KGaA, Darmstadt) mit Cersulfid beschichtet. Das erhaltene Pigment weist eine intensive orange-goldene Farbe und einen hohen Glanz auf.

35

Beispiel 4

a) 100 g Glimmer der Teilchengröße 10-60 µm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C erhitzt. Der pH-

5 Wert der Suspension wird mit verdünnter Salzsäure (20 %ig) auf 6,0 eingestellt. Während der Zugabe von 650 ml einer wäßrigen CeCl_3 -Lösung (108 g $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 600 g VE-Wasser) wird der pH-Wert mit 20 %-iger Natronlauge auf 6,0 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung nachgerührt. Das 10 erhaltene Pigment wird abfiltriert, gewaschen und bei 110 °C getrocknet. Das mit CeO_2 beschichtete Glimmerpigment ist von weißer Pulverfarbe und zeigt eine schwach silberne Interferenz.

b) 10 g Produkt aus Beispiel 4a) werden in einem Quarzschnäppchen in 15 einen Röhrenofen mit Quarzrohr plaziert. Der Ofen wird unter Argon auf 650 °C (200 cm³/min) erhitzt. Danach wird zusätzlich H_2S -Gas 1 h durch das System geleitet. Nach beendeter Reaktion lässt man das Produkt unter Inertisierung (Argon) auf Raumtemperatur abkühlen. Man erhält ein hellrotes Pigment mit einer $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ -Schicht.

20

Beispiel 5

10 g Produkt aus Beispiel 4a) werden analog Beispiel 4b) in einem Drehrohrofen unter Stickstoff (200 cm³/min) auf 750 °C erhitzt.

25 Anschließend wird zusätzlich durch das System für 5 h ein H_2S -Strom (200 cm³/min) geleitet. Nach beendeter Reaktion lässt man das Produkt unter Inertisierung (N_2) auf Raumtemperatur abkühlen. Die so erhaltenen mit Ceroxysulfid (Ce_2OS_2) beschichteten Pigmente besitzen eine grüne Körperfarbe und einen hohen Glanz.

30

Beispiel 6

a) Zu einer Glimmersuspension (100 g Glimmer der Teilchengröße 10 - 60 µm) werden getrennt, aber gleichzeitig eine CeCl_3 -Lösung (68,4 g

35 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit VE-Wasser auf 700 ml aufgefüllt) und eine Oxalsäurelösung ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit VE-Wasser auf 700 ml aufgefüllt)

bei 75 °C zudosiert. Nach beendeter Zugabe werden die Pigmente gewaschen, bei 110 °C getrocknet und bei 800 °C geglüht.

5 b) 10 g der mit Ceroxalat beschichteten Glimmerpigmente werden im Röhrenofen in einem Quarzschiffchen in einem N₂-Strom (200 cm³/min) auf 900 °C erhitzt. Anschließend wird zusätzlich für 4 h bei 900 °C ein H₂S-Strom (200 m³/min) durch das System geleitet. Nach beendeter Reaktion läßt man das Produkt unter Inertisierung (N₂) auf Raumtemperatur abkühlen. Die so hergestellten rot-violetten Pigmente 10 weisen eine β -Ce₁₀S₁₄O-Beschichtung auf.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Sulfid- und Oxysulfidpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit Yttrium- und/oder einem oder mehreren Seltenen Erdmetall-Sulfiden der Formel M_2S_3 bzw. den entsprechenden Oxysulfiden der Formel $M_2S_{3-x}O_x$, in der M mindestens ein Element bedeutet, das aus der von den Lanthaniden und Yttrium gebildeten Gruppe ausgewählt ist, beschichtet ist.
10
2. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Seltene Erdmetallsulfid bzw. -oxysulfid ein Sulfid bzw. Oxysulfid des Cers, des Neodyms, des Praseodyms, des Samariums, des Gadoliniums, des Terbiums, des Dysprosiums, des Erbiums oder des Thuliums ist.
15
3. Pigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das plättchenförmige Substrat unbeschichtete oder ein- oder mehrfach beschichtete Glimmerplättchen, SiO_2 -, TiO_2 -, Al_2O_3 - Flakes, Glasplättchen, Graphit, Bismutoxidchlorid oder plättchenförmige Metalloxide sind.
20
4. Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse an Seltenen Erdmetallsulfid bzw. -oxysulfid bezogen auf das Gesamtpigment 1 bis 400 Gew.% beträgt.
25
5. Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Seltene Erdmetallsulfidschicht bzw. -oxysulfidschicht mit ein oder mehreren Alkali- und/oder Erdalkalimetallen dotiert ist.
30
6. Pigmente nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierelement in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.% bezogen auf die Sulfidschicht- bzw. Oxysulfidschicht enthalten ist.
35
7. Pigmente nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierelement Natrium oder Kalium ist.

8. Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein plättchenförmiges Substrat eine Schicht aus mit Natrium dotiertem Cersulfid Ce_2S_3 aufweist.
- 5
9. Verfahren zur Herstellung von Pigmenten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wäßrigen Suspension eines plättchenförmigen Substrats eine Lösung eines Salzes eines Seltenen Erdmetalls und/oder Yttriums und gegebenenfalls eine Oxalsäurelösung gibt und gegebenenfalls zu der Suspension einen Dotierstoff in fester Form oder als wäßrige Lösung zugibt, wobei der pH-Wert der Suspension gegebenenfalls durch gleichzeitige Zugabe einer Base weitgehend konstant gehalten wird in einem Bereich, der eine Hydrolyse des zugegebenen Salzes bewirkt, und das auf diese Weise mit einem Oxid bzw. Oxidhydrat oder Oxalat beschichtete Pigment abtrennt, wäscht, trocknet, und gegebenenfalls zunächst bei 400 bis 800 °C glüht und zuletzt in Gegenwart von schwefelhaltigen Verbindungen, CS_2 , Schwefel oder Schwefelwasserstoff bei 550 bis 1200 °C in das Sulfid oder Oxsulfid überführt.
- 10
- 15
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierstoff ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalisalze ist (sind).
- 20
11. Verwendung der Pigmente nach Anspruch 1 in Formulierungen wie Autolacken, Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und in Kosmetika.
- 25
12. Formulierungen enthaltend Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In international Application No
PCT/EP 99/01572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09C1/00 C01F17/00 C09C3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 401 306 A (SCHMID RAIMUND ET AL) 28 March 1995 (1995-03-28) the whole document ---	1, 3
Y	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 November 1995 (1995-11-08) the whole document	1, 3
A	---	1, 2, 5, 6, 9, 10
Y	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 October 1994 (1994-10-19) cited in the application the whole document ---	1
P, A	FR 2 758 545 A (RHODIA CHIMIE) 24 July 1998 (1998-07-24) the whole document ---	2, 5, 7, 9, 10
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 1999

Date of mailing of the international search report

22/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/01572

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	FR 2 755 971 A (RHODIA CHIMIE) 22 May 1998 (1998-05-22) the whole document -----	2,5,7,9, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01572

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5401306	A 28-03-1995	DE 4223383 A		20-01-1994
		DE 59301496 D		07-03-1996
		EP 0579091 A		19-01-1994
		ES 2083227 T		01-04-1996
		JP 6145553 A		24-05-1994
EP 0680930	A 08-11-1995	FR 2719576 A		10-11-1995
		AT 172696 T		15-11-1998
		AU 683539 B		13-11-1997
		AU 1773395 A		16-11-1995
		CA 2148761 A		07-11-1995
		DE 69505589 D		03-12-1998
		DE 69505589 T		02-06-1999
		ES 2123924 T		16-01-1999
		JP 2754179 B		20-05-1998
		JP 7304996 A		21-11-1995
		US 5755868 A		26-05-1998
		ZA 9503196 A		03-01-1996
EP 0620254	A 19-10-1994	FR 2703999 A		21-10-1994
		AT 142241 T		15-09-1996
		AU 664945 B		07-12-1995
		AU 5937094 A		20-10-1994
		BR 9401500 A		07-03-1995
		CA 2121428 A		17-10-1994
		DE 69400456 D		10-10-1996
		DE 69400456 T		06-03-1997
		DK 620254 T		23-09-1996
		ES 2094628 T		16-01-1997
		GR 3021771 T		28-02-1997
		JP 2579282 B		05-02-1997
		JP 7011050 A		13-01-1995
		US 5401309 A		28-03-1995
FR 2758545	A 24-07-1998	NONE		
FR 2755971	A 22-05-1998	AU 5123698 A		10-06-1998
		WO 9822391 A		28-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01572

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09C1/00 C01F17/00 C09C3/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09C C01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 401 306 A (SCHMID RAIMUND ET AL) 28. März 1995 (1995-03-28) das ganze Dokument ---	1, 3
Y	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8. November 1995 (1995-11-08) das ganze Dokument	1, 3
A		1, 2, 5, 6, 9, 10
Y	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19. Oktober 1994 (1994-10-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1
P, A	FR 2 758 545 A (RHODIA CHIMIE) 24. Juli 1998 (1998-07-24) das ganze Dokument ---	2, 5, 7, 9, 10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. Juli 1999

22/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LIBBERECHT, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01572

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	FR 2 755 971 A (RHODIA CHIMIE) 22. Mai 1998 (1998-05-22) das ganze Dokument -----	2, 5, 7, 9, 10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5401306 A	28-03-1995	DE 4223383 A		20-01-1994
		DE 59301496 D		07-03-1996
		EP 0579091 A		19-01-1994
		ES 2083227 T		01-04-1996
		JP 6145553 A		24-05-1994
EP 0680930 A	08-11-1995	FR 2719576 A		10-11-1995
		AT 172696 T		15-11-1998
		AU 683539 B		13-11-1997
		AU 1773395 A		16-11-1995
		CA 2148761 A		07-11-1995
		DE 69505589 D		03-12-1998
		DE 69505589 T		02-06-1999
		ES 2123924 T		16-01-1999
		JP 2754179 B		20-05-1998
		JP 7304996 A		21-11-1995
		US 5755868 A		26-05-1998
		ZA 9503196 A		03-01-1996
EP 0620254 A	19-10-1994	FR 2703999 A		21-10-1994
		AT 142241 T		15-09-1996
		AU 664945 B		07-12-1995
		AU 5937094 A		20-10-1994
		BR 9401500 A		07-03-1995
		CA 2121428 A		17-10-1994
		DE 69400456 D		10-10-1996
		DE 69400456 T		06-03-1997
		DK 620254 T		23-09-1996
		ES 2094628 T		16-01-1997
		GR 3021771 T		28-02-1997
		JP 2579282 B		05-02-1997
		JP 7011050 A		13-01-1995
		US 5401309 A		28-03-1995
FR 2758545 A	24-07-1998	KEINE		
FR 2755971 A	22-05-1998	AU 5123698 A		10-06-1998
		WO 9822391 A		28-05-1998